

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-142519

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/30	Z A B A	9343-4G		
B 0 1 D 53/36	Z A B	9042-4D		
	1 0 4 Z	9042-4D		
B 0 1 J 37/02	Z A B Z	7821-4G		
	3 0 1 Z	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-298934

(22)出願日 平成4年(1992)11月9日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 池田 卓弥

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72)発明者 林 千絵美

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72)発明者 伊藤 哲男

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素吸着触媒

(57)【要約】

【目的】 エンジン始動時の排ガスの低温から触媒が浄化能を発揮する温度まで炭素水素を良好に浄化し得る炭化水素吸着触媒を得る。

【構成】 モノリス担体上に設けた、炭化水素の吸着に有効な、Cu と Pd の少なくとも1種以上の金属でイオン交換したZSM-5ゼオライトからなる第1層と、更に該第1層上に設けた、活性セリアおよび／またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてPt と Pd の1種以上を含む第2層と、更に該第2層の上に設けた、触媒成分としてRh を含む第3層を備える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノリス担体上に設けた、炭化水素の吸着に有効な、Cu と Pd の少なくとも1種以上の金属でイオン交換したZSM-5ゼオライトからなる第1層と、更に該第1層の上に設けた、活性セリアおよび／またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてPt と Pd の1種以上を含む第2層と、更に該第2層の上に設けた、触媒成分としてRh を含む第3層を備えてなることを特徴とする炭化水素吸着触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの内燃機関からの排ガス浄化用の装置に使用される炭化水素吸着触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車の内燃機関の排ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(NOx)の還元を同時に行なう触媒が汎用されている。このような触媒は、例えば特公昭58-20307号公報にもみられるように、耐火性担体上のアルミナコート層に、Pd、Pt、Rh等の貴金属、及び場合により助触媒成分としてCe、La等の希土類金属またはNi等のニースメタル酸化物を添加したものがほとんどである。

【0003】かかる触媒は、排ガス温度とエンジンの設定空燃比の影響を強く受ける。自動車用触媒が浄化能力を発揮する排ガス温度としては、一般に300℃以上必要であり、また空燃比は、HCとCOの酸化とNOxの還元のバランスがとれる理論空燃比(A/F=14.6)付近で触媒が最も有効に働く。従って、従来の三元触媒を用いる排ガス浄化装置を取付けた自動車では、三元触媒が有効に働くような位置に設置されており、また排気系の酸素濃度を検出して、混合比を理論空燃比付近に保つようにフィードバック制御が行なわれている。

【0004】従来の三元触媒をエキゾーストマニホールド直後に設置しても、排ガス温度が低い(300℃以下)エンジン始動直後には触媒活性が低く、始動直後(コールドスタート時)に大量に排出されるHCは浄化されずにそのまま排出されてしまうという問題がある。上記の課題を解決するための排ガス浄化装置として、触媒コンバータの排気上流側にコールドHCを吸着するための吸着材を納めたHCトラップを配置したもの(特開平2-135126号公報)が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の特開平2-135126号公報に開示されている自動車排ガス浄化装置に配置されたHC吸着材では、

1) ゼオライトとして、Y型ゼオライトまたはモデルナイトを用いているため水の影響が大きく、HC吸着能力が十分ではない。

2) 吸着材の下流側に貴金属を含まれているため、触媒が活性温度に達する前に上流側の吸着材からHCが脱離してしまう。

3) ゼオライトをコートした後に金属を担持しているため、イオン交換率が十分におこなわれておらず、吸着能力が十分でない。

という問題がある。

【0006】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、エンジン始動時の排ガスの低温から触媒が浄化能力を発揮する温度までHCを良好に浄化し得る炭化水素吸着触媒を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、排ガス中の有害成分、特にHCを浄化するための触媒であって、担体上にHC吸着に有効なCu と Pd の少なくとも1種以上の金属でイオン交換したZSM-5ゼオライトからなる第1層を備え、更に該第1層の上に、活性セリアおよび／またはアルミナを主成分とした粉末に担持したPt と Pd の少なくとも1種以上からなる第2触媒層を備え、更に該第2層の上に好ましくはアルミナに担持したRh からなる第3層を備えてなることを特徴とする炭化水素吸着触媒である。

## 【0008】

【作用】本発明の自動車排ガス浄化装置に用いる触媒においては、吸着層の上に担持された触媒層が吸着層よりも早く加熱されるため、吸着層からHCが脱離する段階において触媒層が十分に活性化されており、HCが良好に浄化される。第2層のPt と Pd は活性セリアおよび／またはアルミナに担持すると酸化活性が高い。特にPt はCOによる被毒を抑えられるため活性セリアに担持するのが好ましい。また、Pd は分散度を高く担持できるためアルミナに担持するのが好ましい。また、触媒特性の耐熱性を保つ為にRh は単独で第3層に担持する必要がある。

## 【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。実施例において、部は特記しない限り重量部を表す。

## 【0010】実施例1

Pd でイオン交換したZSM-5ゼオライト(以下、Pd/ZSM-5と記す)100部、シリカゲル(固形分20%)65部、水65部を磁器ボットに仕込み、振動ミル装置で40分間もしくは、ユニバーサルボールミル装置で6.5時間混合粉碎して、ウオッシュコートスラリーを製造した。コーディライト製モノリス担体に、前記で製造したスラリーを担体断面全体に均一にコーティングし、その後、乾燥を行い、400℃で約1時間仮焼成した。これにより、Pd/ZSM-5ゼオライトが約90g/Lのコート量で担体にコートされた。上記のウオッシュコート、乾燥及び焼成をさらに繰り返して合計130g/LのPd/

ZSM-5ゼオライトをコートし、空気雰囲気中 650℃で2～6時間（好ましくは4時間）の焼成を行なった。次に、Ptを担持した活性セリア粉末（以下、Pt/CeO<sub>2</sub>と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに仕込み、前記と同様にしてウォッシュコートスラリーを製造し、同様の方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPt触媒層をコートし、乾燥後、空気雰囲気中 650℃で2～6時間（好ましくは4時間）の焼成を行なった。さらに、Rhを担持したアルミナ粉末（以下、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに仕込み、前記と同様にしてウォッシュコートスラリーを製造し、同様の方法でPt/CeO<sub>2</sub>層の上に50g/LのRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥後、空気雰囲気中 650℃で2～6時間（好ましくは4時間）の焼成を行ない、（吸着触媒-1）を得た。

#### 【0011】実施例2

Pd/ZSM-5を100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にPd/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次にPdを担持した活性セリア粉末（以下、Pd/CeO<sub>2</sub>と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-2）を得た。

#### 【0012】実施例3

Cuでイオン交換したZSM-5ゼオライト（以下、Cu/ZSM-5と記す）100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にCu/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥後、空気雰囲気中 400℃で2～6時間（好ましくは4時間）焼成を行なった。次に実施例1と同様の方法でPt/CeO<sub>2</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-3）を得た。

#### 【0013】実施例4

Cu/ZSM-5を100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例3と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にCu/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例2と同様の方法でPd/CeO<sub>2</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法で

Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-4）を得た。

#### 【0014】実施例5

Pd/ZSM-5を100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にPd/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次にPtを担持したアルミナ粉末（以下、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-5）を得た。

#### 【0015】実施例6

Pd/ZSM-5を100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にPd/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次にPdを担持したアルミナ粉末（以下、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-6）を得た。

#### 【0016】実施例7

Cu/ZSM-5を100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例3と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にCu/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次にPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに仕込み、実施例5と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-7）を得た。

#### 【0017】実施例8

Cu/ZSM-5を100部、シリカゾル（固形分20%）65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例3と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にCu/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次にPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100部、アルミナ50部、2%硝酸 150部を磁器ボットに

仕込み、実施例6と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-8)を得た。

#### 【0018】実施例9

Pd/ZSM-5を25部、Cu/ZSM-5を75部とシリカゾル65部および水65部をポットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例1と同様の方法でPt/CeO<sub>2</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-9)を得た。

#### 【0019】実施例10

Pd/ZSM-5を25部、Cu/ZSM-5を75部とシリカゾル65部および水65部をポットに仕込み、実施例9と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例2と同様の方法でPd/CeO<sub>2</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-10)を得た。

#### 【0020】実施例11

Pd/ZSM-5を10部、Cu/ZSM-5を90部とシリカゾル65部及び、水65部をポットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例1と同様の方法でPt/CeO<sub>2</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-11)を得た。

#### 【0021】実施例12

Pd/ZSM-5を10部、Cu/ZSM-5を90部とシリカゾル65部及び、水65部をポットに仕込み、実施例11と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例2と同様の方法でPd/CeO<sub>2</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-12)を得た。

#### 【0022】実施例13

Pd/ZSM-5を25部、Cu/ZSM-5を75部とシリカゾル65部及び、水65部をポットに仕込み、実施例9と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様の

のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例5と同様の方法でPt/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-13)を得た。

#### 【0023】実施例14

Pd/ZSM-5を25部、Cu/ZSM-5を75部とシリカゾル65部及び、水65部をポットに仕込み、実施例9と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例6と同様の方法でPd/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-14)を得た。

#### 【0024】実施例15

Pd/ZSM-5を10部、Cu/ZSM-5を90部とシリカゾル65部及び、水65部をポットに仕込み、実施例11と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例5と同様の方法でPt/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-15)を得た。

#### 【0025】実施例16

Pd/ZSM-5を10部、Cu/ZSM-5を90部とシリカゾル65部及び、水65部をポットに仕込み、実施例11と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPdとCu混合のZSM-5ゼオライトを130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に実施例6と同様の方法でPd/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を100g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-16)を得た。

#### 【0026】実施例17

Pd/ZSM-5を100部、シリカゾル(固形分20%)65部、水65部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にPd/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なった。次に、Pt/CeO<sub>2</sub>50部、Pd/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁器ポットに仕込、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でPd/ZSM-5ゼオライト層の上に100g/LのPt-Pd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、

実施例1と同様の方法でRh/A<sub>1</sub>2O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-17)を得た。

#### 【0027】実施例18

Cu/ZSM-5を100部、シリカゾル(固形分20%)65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例3と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にCu/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行なう。次に、Pt/CeO<sub>2</sub>50部、Pd/A<sub>1</sub>2O<sub>3</sub>50部、アルミナ60部、2%硝酸150部を磁器ボットに仕込、実施例17と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でCu/ZSM-5コート層の上に100g/LのPt-Pd触媒層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同様の方法でRh/A<sub>1</sub>2O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-18)を得た。

#### 【0028】比較例1

Pd/ZSM-5を100部、シリカゾル(固形分20%)65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にPd/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-19)を得た。

#### 【0029】比較例2

Cu/ZSM-5を100部、シリカゾル(固形分20%)65部、水65部を磁器ボットに仕込み、実施例3と同様の方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同様のコート方法でモノリス担体にCu/ZSM-5を130g/Lコートし、乾燥、焼成を行ない、(吸着触媒-20)を得た。以上の実施例の担体としては、モリス担体、メタル担体等任意のものを使用することができる。

#### 【0030】試験例

実施例1~18及び、比較例1と2の各吸着触媒に付き下記条件で評価を行ない、HC吸着浄化率を測定した。

触媒容量 120cm<sup>3</sup> (SV:40000/h)

評価エンジン 2000 cc エンジン (EGI 使用)

評価モードは、コールド状態(水温25℃)からエンジン始動し、アイドル状態(700rpm)に20秒間保持(図1)し、その後2000rpm、-200mmHgに加速、保持する。図1にエンジン入口温度の経時変化とこれに伴う炭素水素\*

\*の基準濃度変化を示す。吸着率は、ガス流入後100秒間の積算値(1-吸着触媒出口/吸着触媒入口)より求め、HC浄化特性評価結果を表1に示す。

#### 【0031】

【表1】

触媒番号	HC浄化率%	備考
吸着触媒1	69	実施例1
吸着触媒2	64	実施例2
吸着触媒3	67	実施例3
吸着触媒4	64	実施例4
吸着触媒5	58	実施例5
吸着触媒6	69	実施例6
吸着触媒7	57	実施例7
吸着触媒8	67	実施例8
吸着触媒9	66	実施例9
吸着触媒10	64	実施例10
吸着触媒11	65	実施例11
吸着触媒12	63	実施例12
吸着触媒13	58	実施例13
吸着触媒14	67	実施例14
吸着触媒15	59	実施例15
吸着触媒16	66	実施例16
吸着触媒17	71	実施例17
吸着触媒18	70	実施例18
吸着触媒19	33	比較例1
吸着触媒20	31	比較例2

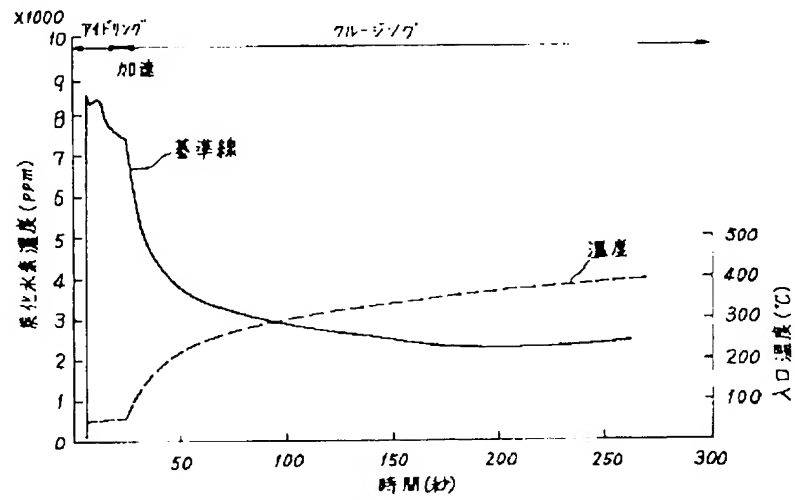
#### 【0032】

【発明の効果】本発明の炭化水素吸着触媒においては、担体上にHC吸着に有効な吸着層の上に触媒層がコートされているため、吸着層からHCが脱離し始める温度においても、脱離したHCが良好に浄化される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】試験例におけるエンジン入口温度の経時変化とこれに伴う、炭化水素の基準濃度変化を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 増田 剛司  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内